TRIAZOLVERBINDUNGEN
AUS
AMIDOGUANIDIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

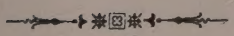
DER

KÖNIGL. BAYER. LUDWIG-MAXIMILIANS-

UNIVERSITÄT ZU MÜNCHEN

VORGELEGT VON

WILHELM MANCHOT
AUS HAMBURG.



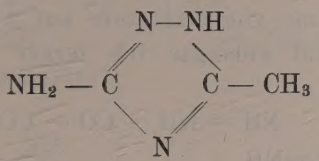
MÜNCHEN
1895.

MEINEN ELTERN

GEWIDMET.

Herrn Professor Dr. Johannes Thiele, unter dessen Leitung ich die in nachstehender Abhandlung beschriebenen Untersuchungen im chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München angestellt habe, sage ich für die mannigfache wissenschaftliche Anregung und Förderung, welche er mir bei ihrer Ausführung zu Teil werden liess, meinen herzlichen Dank. Ebenso spreche ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimrat Professor Dr. Ritter Adolf von Baeyer meinen wärmsten Dank aus für das wohlwollende Interesse, welches er meinen Studien jederzeit entgegenbrachte.

In seiner ausführlichen Abhandlung über das Amidoguanidin[1]) beschreibt Thiele das Acetylderivat desselben, das *Acetylamidoguanidinnitrat*[2]), und weist nach, dass die Acetyl-Gruppe in den Hydrazin-Rest des Amidoguanidins eingetreten sein müsse, weil dasselbe keine Benzaldehyd-Verbindung mehr liefert. Auffallend war, dass beim Kochen mit Alkalien nicht Essigsäure und Amidoguanidin bezw. dessen Spaltungsprodukte — Kohlensäure, Ammoniak und Hydrazin — entstanden. Thiele und Heidenreich haben später die Ursache dieses Verhaltens gefunden, indem sie durch Einwirkung von Natriumcarbonat auf Acetylamidoguanidinnitrat zu einer neuen Base $C_3 N_4 H_6$ gelangten, welcher sie die Formel eines *Amidomethyltriazols*[3])

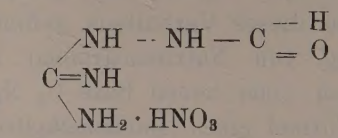


zuschrieben. Thiele und Heidenreich haben auch mehrere Salze des Amidomethyltriazols und dessen Oxydationsprodukt, das Azomethyltriazol sowie das Hydrazomethyltriazol dargestellt. Ich habe auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Thiele die von ihm mit Heidenreich begonnenen Untersuchungen weiter geführt. Über die Resultate soll im Folgenden berichtet werden.

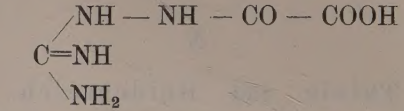
1) Ann. Chem. **270**, 1.
2) Ann. Chem. **270**, 29 ff.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2598.

I. Allgemeiner Teil.

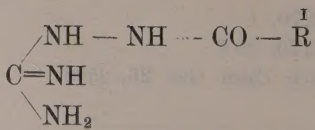
In gleicher Weise wie Essigsäure wirkt auch Ameisensäure auf Amidoguanidinnitrat ein und liefert *Formylamidoguanidinnitrat*, welches in allen Eigenschaften der Acetylverbindung sehr ähnlich ist. Dasselbe hat die Formel:



Durch Einwirkung von Oxalsäure auf Amidoguanidinbicarbonat oder -nitrat gelangte ich ferner zum *Oxalylamidoguanidin:*

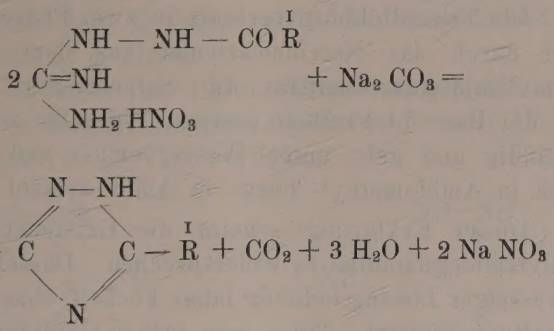


Ihrem chemischen Charakter nach sind diese Verbindungen einfache Säurederivate des Amidoguanidins, wie sowohl ihr Reduktionsvermögen als die Leichtigkeit beweist, mit welcher beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren der Säure-Rest wenigstens teilweise abgespalten wird. Ihrem Formelbilde

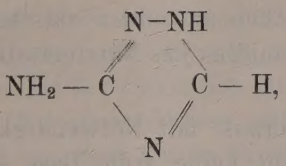


nach kann man sie auch als gemischte Hydrazoverbindungen auffassen. Bei der Oxydation mit Permanganat in eisgekühlter, salpetersaurer Lösung erhält man jedoch nicht die entsprechenden Azoverbindungen sondern, z. B. beim Acetylamidoguanidinnitrat, neben Essigsäure das Oxydationsprodukt des Amidoguanidinnitrats, das Azodicarbonamidinnitrat[1]), dessen Entstehung also die Spaltung des Acetylderivates in Essigsäure und Amidoguanidinnitrat vorausging.

Bei der Behandlung mit Alkalien werden diese Säurederivate nicht verseift, sondern gehen unter Wasserabspaltung in *Triazolderivate* über. Es ist jedoch nicht das Alkali, welches den Ringschluss bewirkt; dasselbe dient nur dazu, das Säurederivat in Freiheit zu setzen, ein Überschuss desselben ist unnötig. Unter Einwirkung von 1 Molekül Natriumcarbonat auf 2 Moleküle des Säurederivates erfolgt die Reaktion nach der Gleichung:

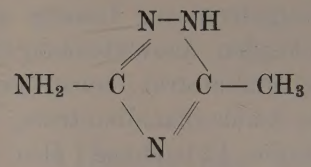


Man erhält so aus Formylamidoguanidinnitrat *Amidotriazol*,

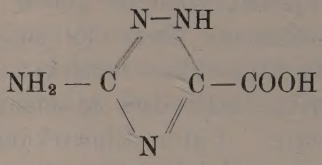


1) Ann. Chem. 270, 39.

aus Acetylamidoguanidinnitrat das *Amidomethyltriazol*



und aus Oxalylamidoguanidin die *Amidotriazolcarbonsäure*

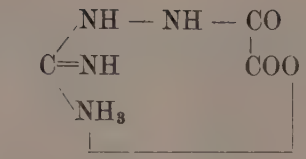


Diese Reaktionen gehen glatt und quantitativ vor sich.

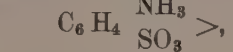
Die Triazolbildung verläuft in zwei Phasen. Zunächst wird durch das Natriumcarbonat aus dem Acetyl- und Formylamidoguanidinnitrat die Salpetersäure abgespalten und die Base in Freiheit gesetzt. Dieselbe ist jedoch unbeständig und geht unter Wasserverlust und Ringschluss rasch in Amidomethyl- bezw. in Amido-triazol über.

Dieser Erklärung scheint die Existenzfähigkeit des Oxalylamidoguanidins zu widersprechen. Dasselbe kann man in wässriger Lösung beliebig lange kochen, ohne das Wasserabspaltung eintritt. Trägt man jedoch Oxalylamidoguanidin in Sodalösung ein und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, so wird ein Molekül Wasser abgespalten, und man erhält aus dem offenbar zuerst entstandenen Natriumsalz des Oxalylamidoguanidins das Natriumsalz der Amidotriazolcarbonsäure.

Es folgt hieraus mit Notwendigkeit, dass in dem Oxalylamidoguanidin keine freie Base sondern ein inneres Salz vorliegt

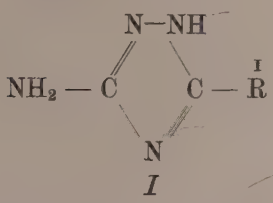


entsprechend der Sulfanilsäure

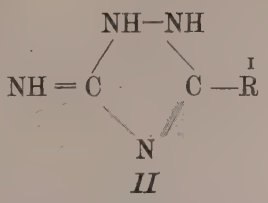


wofür auch die solchen inneren Salzen meistens eigene Schwerlöslichkeit spricht. Das Carboxyl vertritt also hier die Stelle der Salpetersäure in der Formylverbindung und macht die Base beständig. Dies wird dadurch bestätigt, dass man aus Amidoguanidinnitrat dieselbe von Salpetersäure freie Oxalylverbindung erhält wie aus Amidoguanidinbicarbonat. Die Salpetersäure wird also einfach vom Carboxyl verdrängt. Durch Alkalien wird der basische Amidinrest frei und dadurch reaktionsfähig gemacht. Jetzt kann zwischen dem Carbonyl und dem Guanidinrest die Wasserabspaltung erfolgen.

Die Bildungsweise dieser Körper entscheidet nicht ohne Weiteres darüber, ob hier Amidotriazole z. B. (I) oder Imidotriazoline z. B. (II) vorliegen.



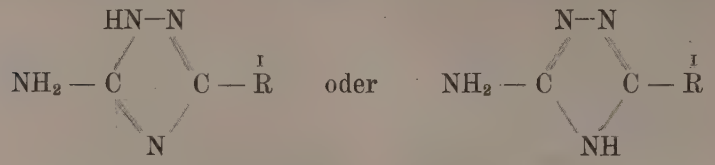
I



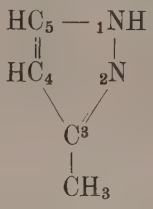
II

Die Formel II, die einer Hydrazo-Verbindung entspräche, ist ausgeschlossen, weil die Körper kein Reduktionsvermögen besitzen und bei der Oxydation mit Permanganat *nicht die einer solchen Hydrazoverbindung entsprechende* Azoverbindung liefern. Ausserdem wurde experimentell zweifellos festgestellt, dass diese Körper eine Amidogruppe besitzen.

Die Stellung des mit einem der drei Ringstickstoffe verbundenen Wasserstoffatoms soll durch die angenommene Constitutionsformel I nicht fixirt werden. Zur Entscheidung dieser Frage bieten die vorliegenden Untersuchungen keinerlei Handhabe. Darauf zielende Versuche mussten von vornherein als wenig lohnend angesehen werden, weil wahrscheinlich der Ort des betreffenden Wasserstoffatoms erst durch Substitution fixirt wird[1]). Die tautomeren Formeln



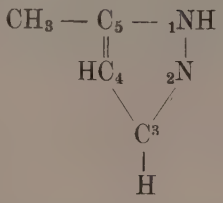
wären demnach ebenso berechtigt wie obige Formel I, und das Wasserstoffatom würde sich in einer Art von Schwingungszustand befinden. Dann wäre auch die Lage der Doppelbindungen keine feste. Diese Annahme hat zuerst Kekulé beim Benzol mit der bekannten Oscillationsformel gemacht, um die Identität der Orthoderivate des Benzols zu erklären. In neuerer Zeit sind derartige Anschauungen namentlich von Knorr[2]) vertreten worden. Auf Grund der experimentell festgestellten Thatsache, dass das (3) Methylpyrazol



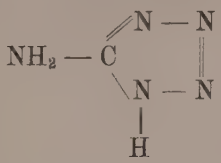
1) Es lag nahe zu versuchen, ob durch Behandeln des Silbersalzes des Amidotriazols mit Jodalkyl eine Substitution des betr. Wasserstoffatoms und darauf fussend eine Entscheidung dieser Frage möglich sei. Wie mir Herr Professor Thiele privatim mitteilte, haben jedoch derartige Versuche bei dem analog constituirten Amidotetrazol wegen der gleichzeitigen Mitreaktion der Amidogruppe keine übersichtlichen Resultate ergeben. Ich habe deshalb davon abgesehen.

2) Ann. Chem. 279,188.

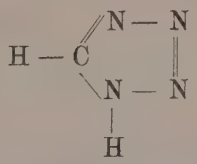
mit dem (5) Methylpyrazol



identisch ist, schliesst Knorr, dass der Ort 3 mit dem Ort 5 gleichwertig ist, und gelangt weiter zu der Annahme „die Stellung der zwei Doppelbindungen sei keine unveränderlich starre, sondern infolge der Bewegung der Ringatome eine fliessende," und „es müsste die Oscillation der Ringatome begleitet sein von einem Platzwechsel eines Wasserstoffatoms, indem bald dem einen, bald dem anderen die fünfte Valenz zuwächst, die an der Bildung der zwei Doppelbindungen nicht beteiligt ist." Derselbe Autor hat auch die Vermutung ausgesprochen, „dass sich die dem Osotriazol, Triazol und Tetrazol isomeren unbekannten Formen nur in Form von Derivaten nicht aber in freiem Zustand werden gewinnen lassen." Mit dieser Annahme stimmt eine von Thiele und Ingle[1]) am Tetrazol gemachte Beobachtung überein. Vom Amidotetrazol, welchem nach seiner Entstehung die Formel:

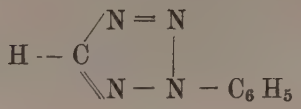


zukommt, gelangten sie zum freien Tetrazol von der Constitution:

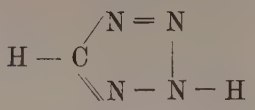


1) Privatmittheilung des Herrn Professor Thiele.

Andererseits haben Bamberger und de Gruyter[1]) nachgewiesen, dass vermöge seiner Entstehung aus dem Dicyanphenylhydrazin dem Bladin'schen Phenyltetrazol[2]) die Formel



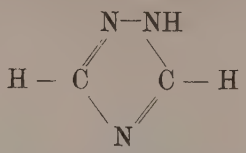
zukommt. Das hieraus erhaltene Tetrazol hätte demnach die Constitution:



wäre also dem Thiele'schen Tetrazol isomer. Die beiden Tetrazole sind jedoch identisch. —

Die vorliegenden Amidotriazole leiten sich von *demselben* fünfgliedrigen Ring ab wie die Bladin'schen Triazol-Verbindungen.

Die Richtigkeit dieser Annahme wird bestätigt durch einen Vergleich der Bladin'schen Triazolsynthesen mit der vorliegenden, und ist experimentell dadurch bewiesen, dass es gelang, aus der Amidotriazolcarbonsäure vermittelst deren Diazoverbindung (siehe unten) das Triazol

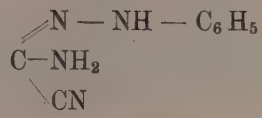


selbst zu gewinnen und die Identität desselben mit dem Bladin'schen Triazol[3]) festzustellen.

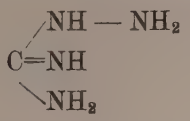
---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**,2392.
2) Ber. der deutsch. chem. Ges. **25**,1412.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**,745.

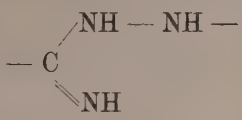
Das Ausgangsmaterial der Bladin'schen Triazole war das Dicyanphenylhydrazin, welchem nach den Untersuchungen von Bamberger und de Gruyter[1]) die Constitution



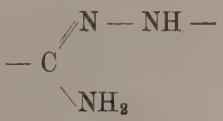
zukommt. Ein Vergleich mit der Formel des Amidoguanidins



zeigt, dass beide Körper den Atomkomplex

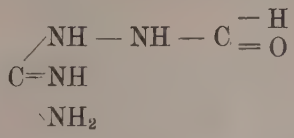


enthalten, wenn demselben auch in der Formel des Dicyanphenylhydrazins die Gestalt



gegeben wird.

Analog wie in der vorliegenden Arbeit Formylamidoguanidin

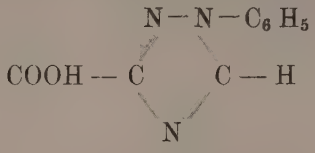


gewonnen wurde, welches durch Wasserabspaltung in Amido-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26,2395.

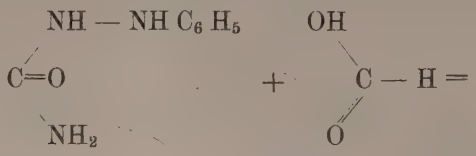
triazol übergeht, so erhielt Bladin[1]) durch Einwirkung von starker Ameisensäure auf Dicyanphenylhydrazin einen Körper, welchem er als wahrscheinlich die Formel eines Formyldicyanphenylhydrazins[2]) gibt.

Aus dieser Formylverbindung stellte Bladin durch Einwirkung von alkoholischem Kali unter gleichzeitiger Verseifung der Nitrilgruppe Phenyltriazolcarbonsäure[3])



dar.

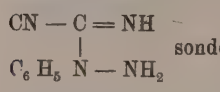
Eine analoge Reaktion führte Widmann[4]) aus, welcher durch Condensation von Phenylsemicarbazid mit Ameisensäure ein Phenyloxytriazol erhielt:



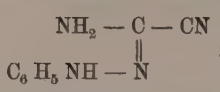
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges 18,1549.

2) Für das Endresultat ist es hierbei gleichgültig, ob das Formyl in den Hydrazin-Rest oder in die Amidogruppe eingetreten ist.

3) Da durch die Arbeiten von Bamberger und de Gruyter (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26,2385) erwiesen ist, dass dem Dicyanphenylhydrazin nicht die von Bladin angenommene Formel

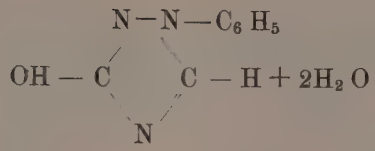


sondern die Formel

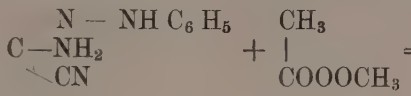


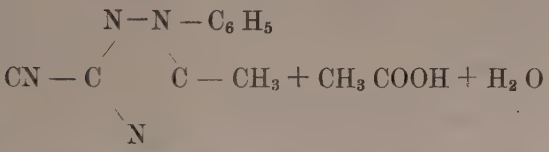
zukommt und demgemäss die Constitutionsformeln der Bladin'schen Triazole und Tetrazole entsprechend umzuändern sind, so habe ich auch hier bei der Citirung der Bladin'schen Arbeiten die Formeln umgeschrieben. Die Streitfrage ist übrigens für den vorliegenden Vergleich ganz gleichgültig, da die in dieser Arbeit behandelten Triazole niemals am Stickstoff substituirt sind.

4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26,2612.



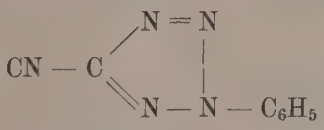
Als Bladin ferner Dicyanphenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid[1]) zusammenbrachte, gelangte er direkt zum Phenylmethylcyantriazol:





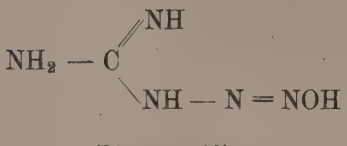
Bladin nimmt selbst an, dass auch bei dieser Reaktion zuerst ein Säure- (Acetyl-) Derivat entsteht, welches jedoch wegen wegen seiner Unbeständigkeit nicht isolirt werden könne. Offenbar ist der zur Ringschliessung führende Wasseraustritt hier durch das im Überschuss angewandte Essigsäureanhydrid bewirkt worden, dessen wasserentziehende Kraft ja bekannt ist. Die Analogie dieser Synthese mit der des Amidomethyltriazols liegt auf der Hand.

Die Annahme, dass den Bladin'schen und meinen Triazolen derselbe Triazolkern zu Grunde liege, erhält eine weitere Stütze durch den Vergleich der Tetrazol-Synthesen. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Dicyanphenylhydrazin bekam Bladin[2]) Cyanphenyltetrazol

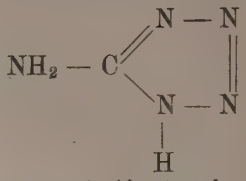


1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18,1544.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18,1549.

während Thiele aus Amidoguanidinnitrat und salpetriger Säure Diazoguanidinnitrat[1]) darstellte, welches durch Natriumacetat oder -carbonat in Amidotetrazol[2]) übergeht. Die Bildung des letzteren hat andererseits grosse Ähnlichkeit mit der des Amidotriazols, da man annehmen kann, dass aus dem Diazoguanidinnitrat durch Salpetersäure-Entziehung zunächst freies Diazoguanidin entsteht, welches sofort unter Wasserverlust Amidotetrazol liefert.

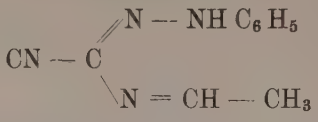


Diazoguanidin



Amidotetrazol

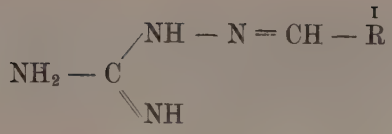
Bladin hat Triazolderivate auch durch Condensation von Dicyanphenylhydrazin mit Aldehyden dargestellt: Acetaldehyd und Dicyanphenylhydrazin gaben unter Wasseraustritt ein Aethylidendicyanphenylhydrazin[3])



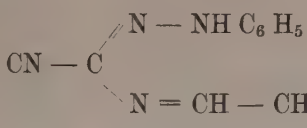
welches durch gelinde Oxydationsmittel wie Eisenchlorid, Silbernitrat etc. zwei Wasserstoffatome abspaltet und das schon erwähnte Phenylmethylcyantriazol liefert. Ebenso entstand mit Benzaldehyd ein Benzilidendicyanphenylhydrazin daraus Diphenylcyantriazol[4]).

Amidoguanidin reagirt mit Aldehyden ausserordentlich leicht unter Bildung von Hydrazonen[5]). Dieselben haben die Formel

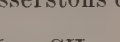
1) Ann. Chem. 273,46.
2) Ann. Chem. 273,54.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25,184.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22,796.
5) Ann. Chem. 270.35.



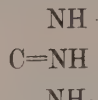
Die Vermutung liegt nahe, dass auch aus diesen Hydrazonen durch Wegoxydiren zweier Wasserstoffatome analog der soeben citirten Bladin'schen Methode Amidotriazole erhalten werden könnten. Derartige Oxydationsversuche haben jedoch kein Resultat in dieser Richtung geliefert [1]). Die Ursache davon ist offenbar in einem wesentlichen Unterschied der Hydrazone des Amidoguanidins von den Bladin'schen Körpern zu suchen. Das Aethylidendicyanphenylhydrazin



enthält nämlich im Hydrazin-Rest am phenylirten Stickstoff noch ein Wasserstoffatom, welches erfahrungsgemäss — wie v. Pechmann gezeigt hat — leicht wegoxydirbar ist, sodass unter Mitwirkung des Wasserstoffs der Aethyliden-Gruppe



der zum Ringschluss führende Austritt zweier Wasserstoffatome erfolgen kann. Bei den Hydrazonen des Amidoguanidins ist dieses Wasserstoffatom des Hydrazin-Restes nicht mehr vorhanden, sondern müsste aus dem Guanidin-Rest,



entnommen werden, welcher durchaus nicht ebenso leicht ein Wasserstoffatom abspaltet.

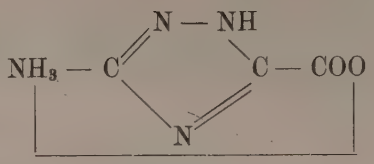
---

1) Privatmitteilung des Herrn Professor Thiele.

Ich wende mich nun zu den Ergebnissen der weiteren Untersuchung der drei synthetisch erhaltenen Verbindungen Amidotriazol, Amidomethyltriazol und Amidotriazolcarbonsäure.

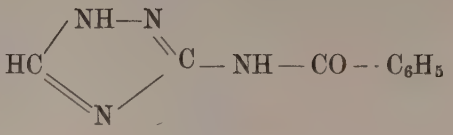
Amidotriazol und *Amidomethyltriazol* sind schwache Basen. Sie bilden Salze mit Säuren und mit Basen.

Amidotriazolcarbonsäure bildet als Säure Salze mit Basen und lässt sich esterifiziren. Als Amin bildet sie auch Salze mit Säuren. Die freie Säure ist jedenfalls ein inneres Salz



wie das Oxalylamidoguanidin, wofür auch ihre Schwerlöslichkeit spricht. Sie geht leicht unter Abspaltung von Carboxyl in Amidotriazol über. Alle Azole zeigen diese Reaktion. Speziell beim Triazol ist sie schon durch Bladins und Andreoccis Versuche bekannt. Phenyltriazolcarbonsäure giebt z. B. Phenyltriazol[1]), Triazolcarbonsäure Triazol[2]). Analog erhielt Buchner durch Erhitzen von Pyrazoltricarbonsäure das Pyrazol[3]).

In die Amido-Gruppe dieser Amidotriazole lässt sich leicht ein Säure-Radikal — z. B. Benzoyl oder Acetyl — einführen.



Diese Verbindungen werden wie die Anilide durch Alkalien wieder in die Componenten gespalten.

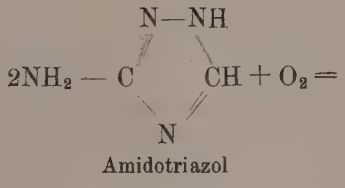
---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 226.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 745.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2165. Ann. **273**, 256.

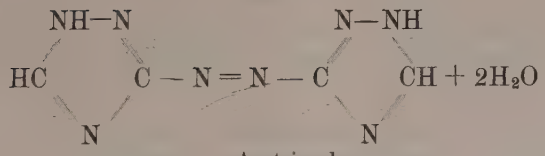
Die von Bladin beobachtete ausserordentliche Festigkeit des Triazolringes findet sich auch in den von mir dargestellten Triazolen wieder. Amidotriazole vertragen längeres Kochen mit verdünnten Mineralsäuren und starken Alkalien. Erst durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck (im Einschlussrohr) konnte der Ring gesprengt werden. Die Spaltungsprodukte waren die erwarteten, nämlich beim Amidomethyltriazol: Hydrazin, Essigsäure, Ammoniak und Kohlensäure.

Auf die Analogie zwischen den Azolringen und dem Benzolring ist schon wiederholt — besonders von Bamberger — hingewiesen worden. Es war daher zu erwarten, dass die Amidotriazole eine grosse Ähnlichkeit mit primären aromatischen Aminen zeigen würden. In der That haben sich die erwarteten Analogieen — jedoch auch einige Abweichungen — ergeben.

Bei der *Oxydation* der Amidotriazole mit Permanganat in alkalischer Lösung entstehen gelb gefärbte *Azo*verbindungen [1]). Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Amidotriazol



Azotriazol

also genau wie die allerdings wenig glatte Oxydation des Anilins zu Azobenzol.

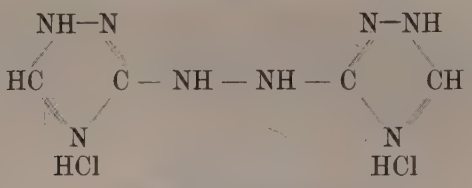
1) Vgl. hierzu auch Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 2598.

Amidotriazolcarbonsäure liefert bei dieser Oxydation nicht, wie zunächst zu erwarten, Azotriazoldicarbonsäure, sondern Azotriazol. Hier tritt also die Abspaltung der Carboxyle schon in wässriger Lösung ein, offenbar begünstigt durch die negative Azogruppe.

Diese Azokörper sind in Alkalien löslich und werden aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt.

Gegen Oxydationsmittel sind sie ausserordentlich beständig; auch die Methyl-Gruppen des Azomethyltriazols werden weder durch Permanganat noch durch Chromsäure verändert.

Durch *Reduktion* dieser Azoverbindungen mit Zinnchlorür und Salzsäure entstehen farblose *Hydrazo*verbindungen, deren Chlorhydrate — offenbar gebildet durch den basischen Triazolring — gut krystallisiren.



salzsaures Hydrazotriazol.

Dieselben besitzen starkes Reduktionsvermögen und werden schon durch schwache Oxydationsmittel in die Azoverbindungen zurückverwandelt und zwar Hydrazotriazol noch bedeutend leichter als Hydrazomethyltriazol. Eine der Benzidinbildung entsprechende Umlagerung trat bei diesen Hydrazoverbindungen selbst beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck nicht ein.

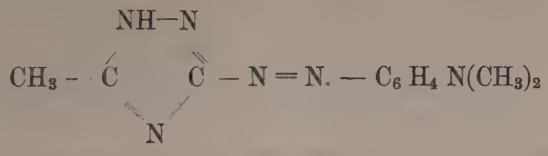
Gegen *salpetrige Säure* verhalten sich die Amidotriazole ebenfalls wie primäre aromatische Amine: *sie werden in salzsaurer Lösung diazotirt.*

Diese Diazoverbindungen sind ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie sich in die Isodiazoform[1]) *umlagern.*

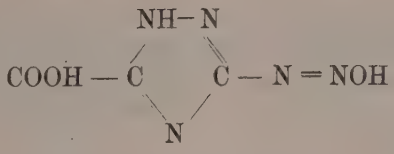
1) Ber. d. deutsch chem. Ges. **27**, 514, 679.

Giesst man die Diazolösung in eine alkalische Lösung von R-Salz (β-Naphtoldisulfosäure R), so tritt momentan Rotfärbung ein. Die Diazolösung hat also gekuppelt, weil sie nicht Zeit hatte, sich in die Jsodiazoform umzulagern. Macht man jedoch die Diazolösung zuerst auch nur schwach alkalisch, so ist das Kuppelungsvermögen sofort verschwunden. Die Diazoverbindung wurde also durch das Alkalischmachen sofort in die Jsodiazoform übergeführt. Beim Ansäuern tritt wieder augenblicklich Rotfärbung ein: die Diazoverbindung wurde zurückgebildet.

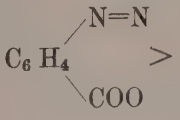
Ebenso wie mit Phenolen kann man diese Diazoverbindungen auch leicht mit Aminen z. B. Dimethylanilin und β-Naphtylamin kuppeln und auf diese Weise *Amidoazoverbindungen* darstellen. Die Dimethylanilin-Verbindung z. B. hat die Formel:



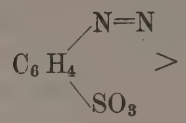
Die *Diazotirung der Amidotriazolcarbonsäure* lieferte eine feste Diazosäure, welche sich infolge ihrer Schwerlöslichkeit aus der Reactionsflüssigkeit abscheidet. Die Analyse ergab die Formel $C_3\ N_5\ H_3\ O_3$, welche sich schreiben liesse:



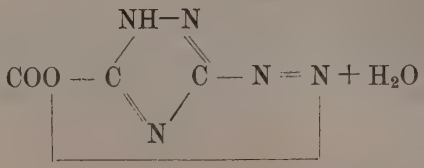
Nach Analogie der Diazobenzoësäure



und der Diazobenzolsulfosäure



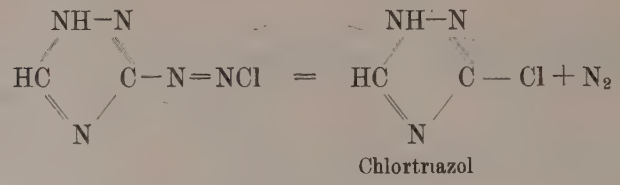
mit welchen beiden diese Diazosäure die Schwerlöslichkeit gemein hat, ist es jedoch wahrscheinlich, dass ein inneres Anhydrid mit 1 Molekül Krystallwasser vorliegt entsprechend der Formel:



Im Gegensatz zu der beispiellosen Explosionsfähigkeit des Diazotetrazols[1]) ist diese Diazoverbindung merkwürdiger Weise ganz ungefährlicher Natur.

Die Diazotirung verläuft — namentlich beim Amidomethyltriazol — ziemlich langsam. Selbst bei Anwendung eines grossen Überschusses der Base war nach längerem Stehen immer noch salpetrige Säure nachzuweisen.

Andererseits wird bei der Diazotirung von Amido- und Amidomethyl-triazol ein grosser Teil der Diazoverbindung rasch weiter zersetzt. Es tritt nämlich schon in der Kälte die Sandmeyer'sche Reaktion ein; *die Diazogruppe wird gegen Chlor vertauscht* nach der Gleichung:



Chlortriazol

1) Ann. chem. **270**, 60.

namentlich in concentrirter Lösung. Beim Diazotriazolchlorid war die Umsetzung unter Einhaltung gewisser Bedingungen (siehe unten) nahezu quantitativ.

Die Leichtigkeit, mit der diese Reaktion — ohne Anwendung von Kupferchlorür oder Kupferpulver — vor sich geht, ist bemerkenswert. Ähnliche Fälle sind kaum bekannt. Eine analoge Reaktion haben vor kurzem Claus und Howitz[1]) angegeben. Durch Diazotirung von γ-Amidochinolin in concentrirter Salzsäure erhielten sie direkt durch freiwillige Zersetzung der Diazoverbindung unter Stickstoffentwicklung das γ-Chlor-chinolin. Dass die Diazotirung der Amidotriazolcarbonsäure anders verlief und zu einer isolirbaren Diazoverbindung führte, erklärt sich offenbar aus der Schwerlöslichkeit der letzteren, welche sie einer Zersetzung im Sinne der Sandmeyer'schen Reaktion entzieht. Die Zersetzung dieser Diazotriazolcarbonsäure mit Salzsäure lieferte als Endprodukt dasselbe Chlortriazol wie die Diazotirung von Amidotriazol.

In diesen *Chlortriazolen* ist das Chlor sehr fest gebunden. Es konnte durch längeres Kochen mit starker Natronlauge nicht abgespalten werden, ebenso wie es nicht gelang, auf diese Weise aus dem Amidomethyltriazol Ammoniak auszutreiben. Auch beim Erhitzen mit Wasser im Einschlussrohr auf 200° und darüber trat nicht eine Spur von Chlorabspaltung ein. Chlortriazol verhält sich also wie Chlorbenzol.

Merkwürdig ist, wie durch diesen Austausch von Chlor gegen die Amidogruppe die physikalischen Eigenschaften der Verbindung geändert werden. Die Chlortriazole sind mit den Dämpfen ihrer Lösungsmittel flüchtig und sublimiren schon unterhalb ihres Schmelzpunktes. Die Amidotriazole zeigen dieses Verhalten nicht. Der Ersatz der Amido-Gruppe gegen Chlor nähert demnach die Eigenschaften dieser Triazolderivate denen der Muttersubstanz, des Triazols.

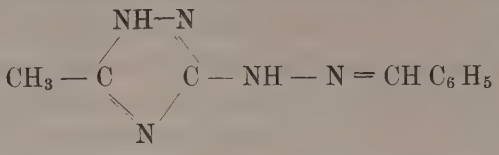
---

1) Journ. f. pr. Chemie 50,232.

Ihrem chemischen Charakter nach sind die Chlortriazole Säuren. Sie reagiren schwach sauer und bilden Salze mit Basen, aber auch mit Säuren.

Anstatt dieser Chlortriazole hatte ich erwartet, beim Kochen der Diazotriazol-Lösungen nach Analogie des Diazobenzols Oxytriazole zu bekommen. Nunmehr hoffte ich das Oxytriazol durch *Kochen der Diazotriazolcarbonsäure mit Wasser* zu erhalten. Das Reactionsprodukt war jedoch kein einheitliches sondern ein Gemenge von mindestens zwei Substanzen, in welchen wohl Oxytriazol-Derivate vorliegen mochten, deren Trennung indessen wegen ihrer unangenehmen physikalischen Eigenschaften nicht gelingen wollte; die übereinstimmenden Analysen mehrerer Präparate einer durch Umkrystallisiren auf konstanten Schmelzpunkt gebrachten Sustanz lieferten keine brauchbaren Zahlenwerte.

Obgleich, wie oben angegeben, das Diazomethyltriazolchlorid sich ausserordentlich leicht zersetzt, gelang es doch, wenn auch nur mit vieler Mühe, dasselbe zum *Methyltriazylhydrazin* zu reducieren, ebenso wie Diazobenzol bei der Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure in Phenylhydrazin übergeht. Die Reduktion ist jedoch sehr schwierig und liefert sehr schlechte Ausbeute. Es konnte deshalb nur die *Benzaldehyd-Verbindung des Hydrazins* dargestellt werden,

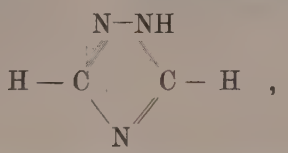


welche infolge der Basicität des Triazolkerns ein Chlorhydrat bildet. Durch Spaltung dieser Benzaldehyd-Verbindung vermittelst Salzsäure erhielt ich eine äusserst stark reducierende Substanz, welche offenbar das Chlorhydrat des Methyltriazylhydrazins vorstellte. Wegen der schlechten Ausbeute an Benzaldehyd-Verbindung musste ich jedoch auf die Reindarstellung dieses Körpers verzichten.

Die analoge Reduktion ist von Thiele und Marais[1]) beim Diazotetrazol durchgeführt worden. Es ist dies ein weiteres Beispiel dafür, wie ähnlich sich die Triazol- und Tetrazol-Verbindungen verhalten. Die bei dieser Reduktion abfallenden Mutterlaugen konnten von Thiele und Ingle[2]) vermittelst der Kupfersalze erfolgreich auf Tetrazol verarbeitet werden. Die bei der Reduktion des Diazomethyltriazolchlorids erhaltenen Mutterlaugen lieferten nach dem gleichen Verfahren nicht Methyltriazol, sondern Chlormethyltriazol, was wiederum für die Leichtigkeit der Bildung dieses Körpers charakteristisch ist.

Nach diesen Erfahrungen war es nicht auffallend, dass Versuche durch Zersetzung des Diazomethyltriazolchlorids mit absolutem Alkohol zu dem von Andreocci[3]) dargestellten Methyltriazol zu gelangen, vergeblich waren.

Dagegen führte die Zersetzung der Diazotriazolcarbonsäure mit absolutem Alkohol — unter intermediärer Bildung von Triazolcarbonsäure — zum *Triazol* selbst,



dessen Identität mit dem von Bladin[4]) und von Andreocci[5]) — neuerdings auch von Pellizari[6]) — dargestellten Triazol erwiesen wurde.

Dieses Resultat ist also der experimentelle Beweis für die Annahme, dass die in dieser Arbeit behandelten Verbindungen wirklich Triazolderivate sind und sich von demselben Kern wie die Bladin'schen Triazole ableiten.

1) Ann. Chem. **273**, 155.
2) Privatmitteilung des Herrn Professor Thiele.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**,228.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**,745.
5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**,229.
6) Gazz. chim. 1894 XXIV, 1,499.

II. Spezieller Teil.

Oxydation von Acetylamidoguanidinnitrat.

Eine concentrirte wässerige Lösung von Acetylamidoguanitinnitrat wurde nach Zugabe von Salpetersäure mit einer kalten, concentrirten Lösung von Permanganat versetzt. Die Oxydation verläuft genau wie die des Amidoguanidinnitrats[1]) unter den gleichen Bedingungen. Der gebildete gelbe Niederschlag wurde in der von Thiele angegebenen Weise behandelt und analysirt. Er erwies sich als reines Azodicarbonamidinnitrat

$$NH_2 - \underset{\underset{NH}{\|}}{C} - N = N - \underset{\underset{NH}{\|}}{C} - NH_2 \cdot 2NO_3H$$

also identisch mit dem Oxydationsprodukt des Amidoguanidinnitrats.

I. 0,2533 g lieferten 0,0960 g CO_2 entspr. 0,0261 g C und 0,0755 g H_2O entspr. 0,0084 g H.

II. 0,1155 g lieferten 48,2 ccm Stickgas bei 11° und 712 mm Druck.

	Berechnet für $C_2H_8N_8O_6$	Gefunden.
C	10,00	10,30
H	3,33	3,32
N	46,67	46,58

1) Anm. 270,39.

Bei der Oxydation wurde also der Acetylrest abgespalten. Diese Spaltung des Acetylamidoguanidins erfolgt auch beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren.

Spaltung von Amidomethyltriazol.

0,5 g reines Amidomethyltriazol wurden mit einigen ccm verdünnter Schwefelsäure (2 Vol. Wasser auf 1 Vol. reine Schwefelsäure) zwei Stunden im Schiessrohr auf 180—190° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres konnte Kohlensäure nachgewiesen werden. Hydrazinsulfat war in festem Zustand ausgeschieden; es wurde durch sein Kupferdoppelsalz, sein Reductionsvermögen und die Bildung der Benzaldehyd-Verbindung identificirt. Das Filtrat wurde mit Wasserdampf destillirt und das in Sodalösung aufgefangene Destillat zur Trockne verdampft. Im Rückstand war beim Ansäuern mit Schwefelsäure die Essigsäure leicht durch Geruch und Essigesterbildung zu erkennen.

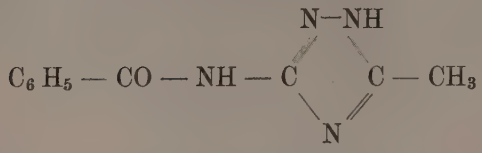
Die von Hydrazinsulfat und Essigsäure befreite schwefelsaure Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und Ammoniak durch Geruch und Nessler'sches Reagenz nachgewiesen.

Beständigkeit des Amidomethyltriazols gegen Alkalien.

Bei vierstündigem Kochen von Amidomethyltriazol mit 25 prozentiger Natronlauge und 30 prozentiger Kalilauge entwichen nur Spuren von Ammoniak. Die mit Schwefelsäure genau neutralisirte Lösung wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde der bei 146,5° schmelzende Rückstand aus einem Gemisch von Alkohol und Toluol umkrystallisirt. Er erwies sich durch Schmelzpunkt 147,5° (Amidomethyltriazol[1]) Sm. 148°), schwach alkalische Reaction und Diazotirbarkeit als unverändertes Amidomethyltriazol von nahezu der angewandten Menge.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26,2599.

Benzoylamidomethyltriazol.



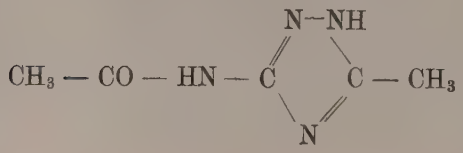
2 g Amidomethyltriazol wurden mit 10 g krystallisirter Soda in Wasser gelöst und allmählig 3 g Benzoylchlorid zugegeben. Nach einiger Zeit scheidet sich eine weisse, flockige Masse aus, welche sich nicht in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol löst. Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz beginnt bei 285—290° unter Zersetzung zu schmelzen. Zur Analyse wurde sie in der Kälte mit concentrirtem Ammoniakwasser verrieben - - wobei der grössere Teil in Lösung ging — und aus der ammoniakalischen Lösung durch Essigsäure gefällt.

I. 0,0906 g gaben 0,1971 g CO_2 entspr. 0,0538 C und 0,0455 g H_2O entspr. 0,0050 g H
II. 0,1310 g gaben 32 ccm Stickgas bei 6° und 709 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_4O$	Gefunden
C	59,40	59,38
H	4,95	5,51
N	27,72	27,73

Der von Ammoniak nicht gelöste Teil erwies sich mit dem gelösten als identisch. (Sm. 285—290°).

Acetylamidomethyltriazol.



Amidomethyltriazol wird mit Essigsäureanhydrid im Überschuss einige Minuten gekocht. Beim Erkalten scheidet sich die Acetyl-Verbindung zum grössten Teil aus. Der Rest wird aus der Mutterlauge durch Verdampfen gewonnen. Die Ausbeute ist die theoretische.

Die aus Wasser umkrystallisirte Substanz ist bei 270° noch nicht geschmolzen. Die Analyse ergab die Formel $C_5 H_8 N_4 O$.

0,1409 g gaben 49,8 ccm Stickgas bei 10° und 722 mm Druck.

	Berechnet für $C_5 H_8 N_4 O$	Gefunden
N	40,00	40,17

Diazotirung von Amidomethyltriazol.

Die Diazotirung geschah in der beim Anilin üblichen Weise. Zur Anwendung kamen demnach auf 1 Molekül der Base 2—$2^1/_2$ Moleküle HCl und 1 Molekül $Na NO_2$ oder in Gewichten:

0,98 g Amidomethyltriazol,

2 ccm rauchende Salzsäure (spez. Gew. 1,19 entspr. 38% HCl),

10 ccm einer Natriumnitrit-Lösung enthaltend 71 g entsprechend 69 g 100 prozentigen Nitrits.

Die Base wird in wenig Wasser gelöst und nach Zusatz der Salzsäure — unter Eiskühlung die Nitrit-Lösung allmählig zugegeben. Man bemerkt alsbald starke Gasentwicklung sowie den Geruch der salpetrigen Säure. Die letztere wird nämlich von der Base nur langsam verbraucht. Selbst wenn nur die Hälfte der berechneten Menge Nitrit zugefügt war, wurde auch nach längerem Stehen Jodkaliumstärkepapier noch immer stark gebläut.

Andererseits deutet die starke Gasentwicklung, welche man namentlich beim Umschütteln bemerkt, auf eine Zersetzung der Diazoverbindung hin. In der That tritt schon

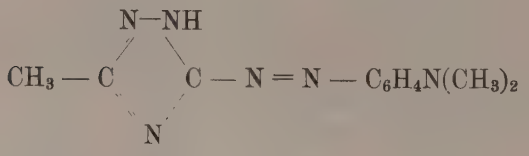
in der Kälte zum grossen Teil besonders in concentrirter Lösung — noch rascher beim Kochen — Austausch der Diazogruppe gegen Chlor ein entsprechend der Sandmeyer'schen Reaktion, und es entsteht Chlormethyltriazol.

Eine alkalische Diazolösung ist dagegen sehr beständig, sie verträgt längeres Erwärmen auf dem Wasserbade.

In schwefelsaurer Lösung erfolgt die Reaktion zwischen dem Amidomethyltriazol und der salpetrigen Säure anscheinend noch langsamer als bei Gegenwart von Salzsäure. Es wurde wohl etwas Diazoverbindung gebildet, jedoch nur in geringer Menge. Bei Versuchen, durch Zusatz der berechneten Menge Jodkalium eine der Bildung des Chlormethyltriazols analoge Umsetzung in Jodmethyltriazol zu erreichen, wurde, auch wenn längere Zeit zur Einwirkung der salpetrigen Säure gelassen war, so massenhaft Jod abgeschieden, dass nur ein geringer Teil von dieser verbraucht gewesen sein konnte.

Wie leicht diese Diazoverbindung sich in die Isodiazoform umlagert, wurde oben ausführlich besprochen.

Methyltriazol-azo-Dimethylanilin.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde zu der wie oben bereiteten Diazolösung die berechnete Menge salzsauren Dimethylanilins hinzugefügt. Aus der tiefrot gefärbten Flüssigkeit wird durch Natriumacetat ein orangeroter, pulveriger Niederschlag gefällt. Derselbe löst sich leicht in Alkohol, etwas schwerer in Wasser. Die gelbrote alkalische Flüssigkeit wird durch Säurezusatz tiefrot gefärbt. Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol: 238° unter Zersetzung.

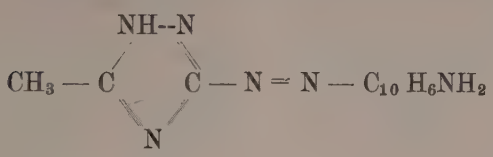
I. 0,2231 g lieferten 0,4719 CO_2 entspr. 0,1287 C und 0,1292 H_2O entspr. 0,0144 H.

II. 0,2539 g lieferten 81,5 ccm bei 8° und 714,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_6$	Gefunden
C	57,39	57,68
H	6,09	6,45
N	36,52	36,43

Die Verbindung wird durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entfärbt, die Farbe durch Eisenchlorid regenerirt.

Methyltriazol-azo-β-Naphtylamin.

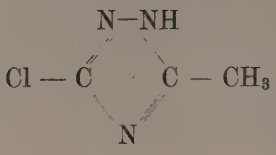


Auf Zusatz der berechneten Menge salzsauren β-Naphtylamins zur Diazolösung entsteht eine tiefrote Lösung, aus welcher durch Ammoniak ein roter Niederschlag gefällt wird. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in krystallinischen Krusten. Schmelzpunkt 270° (unter Zersetzung). Die trockene Substanz bildet ein dichtes, rotes Pulver von metallisirender, grüner Oberflächenfarbe. Der Körper ist im Übrigen der Dimethylanilin-Verbindung analog.

0,2289 g lieferten 66,8 ccm Stickgas bei 9° und 717,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_6$	Gefunden
N	33,33	33,20

Chlormethyltriazol.



Die salzsaure Diazolösung (pag. 29) wurde bis zum Verschwinden der Diazoreaction gekocht. Dann wurde auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft mit absolutem Alkohol extrahirt, der Alkohol verdunstet und der Rückstand mit Chloroform aufgenommen. Aus dieser Lösung wurde durch Ligroin ein sehr voluminöser, flockiger Niederschlag gefällt. Derselbe wurde durch mehrmaliges Auflösen in Chloroform und Fällen mit Ligroin gereinigt; auch konnte er aus Toluol, in welchem er in der Hitze leicht, in der Kälte sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt werden. Jedoch war der auf diese Weise ebenfalls flockig erhaltene Körper stets schwach gefärbt, da er unter Toluol teilweise zu einem gelblichen Öl zusammenschmilzt, welches sich nicht mehr auflöst und beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrt. Die reine Substanz schmilzt bei 147°. Der Chlorgehalt ist mit Silbernitrat direkt nicht nachzuweisen, sondern erst nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter.

Die Analysen ergaben die Formel $C_3 H_4 N_3 Cl$.

I. 0,0976 g lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,1093 g CO_2 entsprechend 0,0298 g C und 0,0326 g H_2O entspr. 0,0038 H.

II. 0,2044 g lieferten 65,6 ccm Stickgas bei 14° und 718 mm Druck.

III. 0,4690 g lieferten bei der Chlorbestimmung mit Kalk 0,5707 g Ag Cl entsprechend 0,1412 g Cl.

	Berechnet für $C_3H_4N_3Cl$	Gefunden
C	30,63	30,53
H	3,41	3,89
N	35,73	35,62
Cl	30,22	30,11

Das Chlor ist an die Stelle der Amidogruppe des Amidomethyltriazols getreten, denn der Körper enthält keine Amidogruppe mehr, da er mit salpetriger Säure nicht reagirt.

Bei weiteren Versuchen stellte sich heraus, dass die zum Chlor-methyltriazol führende Zersetzung der Diazoverbindung schon in der Kälte eintritt, und dass beim Abdampfen ein grosser Teil des mit Wasserdämpfen flüchtigen Körpers verloren wird. Die einfachste Methode der Isolirung desselben ist deshalb, die Diazolösung bei gewöhnlicher Temperatur zu verdunsten, den Rückstand mit Aceton oder Chloroform auszuziehn und den Extract wiederum der freiwilligen Verdunstung zu überlassen. Wegen der ausserordentlichen Löslichkeit dieser Verbindung in Wasser kommt man trotz der längeren Zeitdauer auf diese Weise besser zum Ziel als durch Ausschütteln der mit Kochsalz oder Ammoniumsulfat gesättigten Flüssigkeit mit Chloroform.

Chlor-methyltriazol ist schon in der Kälte in Wasser sehr leicht — mit schwach saurer Reaktion — löslich, ferner in Alkohol, Aceton und Chloroform. In Ligroin und Äther ist es unlöslich. Beim Abdestilliren der Lösungsmittel geht es in beträchtlicher Menge mit den Dämpfen über und lässt sich auch mit Wasserdampf übertreiben. Es sublimirt schon auf dem Wasserbade in kleinen, zierlichen ausserordentlich leichten Nadeln. Beim Sublimiren bemerkt man einen stechenden und zum Husten reizenden Geruch. Schmelzpunkt des sublimirten Körpers: 147° also übereinstimmend mit dem oben angegebenen.

Das Chloratom ist sehr fest gebunden. Nach mehrstündigem Kochen mit 30 prozentiger chlorfreier Natronlauge gab letztere keine Chlorreaktion. Auch durch $2^1/_2$stündiges Erhitzen mit Wasser unter Druck (im Einschlussrohr) auf 200° und darüber konnte Chlor nicht abgespalten werden.

Pikrinsäure giebt keine Fällung. Mit Kupfersalzen entstehen grüne Niederschläge, mit Silbernitrat eine weisse, voluminöse Fällung. Dieselbe ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Salpetersäure und Ammoniak. Die Analyse dieses *Silbersalzes* ergab die Formel $C_3 H_3 N_3 Cl Ag$.

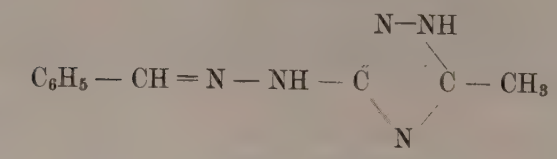
Die Substanz wurde in Salpetersäure haltigem Wasser gelöst und Chlorsilber mit Salzsäure gefällt.

0,2346 g gaben 0,1503 g Ag Cl entspr. 0,1131 g Ag.

Berechnet für $C_3 H_3 N_3 Cl Ag$	Gefunden
Ag 48,10	48,22

Die Fällung mit ammoniakalisch-alkalischer Silberlösung wird beim Kochen schwach reduzirt.

Benzal-methyltriazylhydrazin.



Die Reduktion des Diazomethyltriazols zum Methyltriazylhydrazin hat ausserordentliche Schwierigkeiten bereitet. Da nach Analogie des Tetrazylhydrazin's[1]) die Ausführbarkeit derselben anzunehmen war, so wurde eine grosse Reihe von Versuchen — mindestens 40 — angestellt, von denen mehr als die Hälfte resultatlos verlief, während der Rest zwar das gewünschte Produkt aber in so geringer

1) Ann. Chem. 273,155.

Menge lieferte, dass nur die Benzaldehyd-Verbindung rein dargestellt werden konnte. Erst nachdem es gelungen war, das anfangs schwer zu fassende Chlor-methyltriazol zu isoliren, und besonders nach dem erkannt war, wie leicht die zu diesem führende Zersetzung der Diazolösung eintritt, wurde die Schwierigkeit dieser Reduktion erklärlich und deshalb auf die weitere Fortsetzung dieser Versuche verzichtet.

Die Versuche wurden ferner durch die Leichtlöslichkeit des Amidomethyltriazols wie des gebildeten Hydrazins erschwert.

Endlich hängt das Gelingen der Reduktion sehr wesentlich von den angewandten Mengenverhältnissen ab. Ein Resultat wurde nur bei Einhaltung folgender Mengenverhältnisse erreicht. Bei der Diazotirung 1 g Amidomethyltriazol, 2 ccm rauchende Salzsäure (spez. Gew. 1,19), 10 ccm Natriumnitrit-Lösung (enthaltend 71 g pro 1 Liter). In die durch Zusatz von Eisstückchen und Einstellen in eine Kältemischung gut gekühlte Diazolösung wurde allmählich eine ebenfalls eisgekühlte Lösung von 4,6 g Zinnchlorür ($SnCl_2 + 2H_2O$) in 3,4 ccm rauchender Salzsäure gegossen. Die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend intensiv rosa unter stürmischer Gasentwicklung, welche, wenn man die Diazolösung in die Zinnchlorürlösung eingiesst, beinahe noch heftiger ist. In die mit Wasser stark verdünnte Lösung wurde zur Ausfällung des Zinns Schwefelwasserstoff eingeleitet und das Filtrat, wenn es überhaupt reducierte, möglichst rasch eingedampft. Das Reduktionsvermögen der Flüssigkeit verschwand dabei meistens vollständig und der Rückstand bestand dann nur aus Kochsalz mit geringen organischen Beimengungen.

Bei weiteren Versuchen wurde deshalb das Zinn durch Zusatz von festem Natriumcarbonat unter gelindem Erwärmen gefällt, das Filtrat mit Salzsäure schwach angesäuert und dann mit Kochsalz oder Natriumacetat gesättigt. Die Flüssigkeit wurde darauf mit der berechneten Menge Benzaldehyd — in

kleinen Portionen zugesetzt · · wiederholt geschüttelt. Nach einiger Zeit scheidet sich eine flockige weisse Substanz ab, welche auf der Flüssigkeit schwimmt. Die Menge derselben ist sehr gering. Aus Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, krystallisirt sie in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 256°. Sie enthält Chlor als Chlorwasserstoff. Die Chlorbestimmung ergab die Formel $C_{10}H_{11}N_5 . HCl$ entsprechend dem Chlorhydrat des Benzalmethyltriazylhydrazins.

0,1850 g lieferten 0,1110 g Ag Cl entspr. 0,0275 g Cl.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_5HCl$	Gefunden
Cl	14,94	14,84

Dieses Chlorhydrat ist in Wasser schwer löslich; nach Zusatz von wenig Salzsäure löst es sich bei gelindem Erwärmen auf, jedoch unter teilweiser Zersetzung, wie der Geruch nach Benzaldehyd anzeigt. Aus dieser Lösung wird durch Sodalösung eine schwerlösliche Substanz gefällt, die — aus Alkohol umkrystallisirt — bei 263° schmilzt und chlorfrei ist.

Die Menge derselben reichte leider nicht aus, um durchaus zuverlässige Analysenwerte zu erhalten. Die Substanz stellt aber zweifellos das *Benzalmethyltriazylhydrazon* vor.

Dieses Hydrazon spaltet beim Erwärmen mit starker Salzsäure Benzaldehyd ab. Der bräunlich gefärbte Abdampfungsrückstand reduciert ammoniakalisch-alkalische Silberlösung schon in sehr geringer Menge zugefügt und in der Kälte äusserst stark und enthält jedenfalls das *salzsaure Methyltriazylhydrazin*. Auf die Reindarstellung desselben musste wegen der schlechten Ausbeute an Benzaldehyd-Verbindung verzichtet werden. —

Die bei der Reduktion des Diazotetrazols erhaltenen Mutterlaugen konnten von Thiele und Ingle[1]) vermittelst

1) Privatmitteilung des Herrn Professor Thiele.

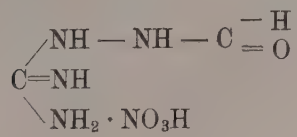
der Kupfersalze erfolgreich auf Tetrazol verarbeitet werden. Deshalb wurde versucht, aus den bei vorstehender Reduktion erhaltenen Mutterlaugen in analoger Weise Methyltriazol zu gewinnen. Dabei wurde jedoch nicht Methyltriazol, sondern Chlormethyltriazol erhalten.

Die vereinigten Mutterlaugen gaben mit Kupferacetat einen schleimigen hellblauen — trocken mehr grünlichen — Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt und nach dem Trocknen in absolutem Alkohol suspendirt. Dann wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet und das Filtrat vom Schwefelkupfer bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. (Dieses Verfahren wurde eingeschlagen, um wegen der möglichen Flüchtigkeit des Reactionsproduktes das Eindampfen grösserer Flüssigkeitsmengen zu vermeiden). Der Rückstand der alkoholischen Lösung löst sich in der Kälte schon sehr leicht in Aceton und Chloroform und wird durch Ligroin gefällt. Die durch wiederholte Fällung gereinigte Substanz vom Schmelzpunkt 145—146° erwies sich als nahezu reines Methylchlortriazol. Dasselbe wurde durch folgende Versuche identificirt: Eine Probe zeigte nach dem Sublimiren den richtigen Schmelzpunkt 147°. Pikrinsäure giebt keine Fällung. Silbernitrat erzeugt einen voluminösen, weissen Niederschlag, der von Salpetersäure leicht gelöst wird. Chlor wurde durch Soda-Salpeterschmelze nachgewiesen.

Dieses Resultat beweist wiederum wie leicht dieser Körper sich bildet.

Der Niederschlag von Schwefelkupfer gab nach dem Auflösen in Salzsäure keine Fällung mit Kupfersalzen, enthielt also ebenfalls kein Methyltriazol.

Formylamidoguanidinnitrat.



10 g Amidoguanidinnitrat werden in einem Kolben mit 4 g 90 prozentiger Ameisensäure übergossen und nach Zugabe von einem Tropfen Salpetersäure einen Tag auf dem Wasserbad erwärmt. Nach kurzer Zeit tritt vollständige Lösung ein. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer festen Masse von Formylamidoguanidinnitrat. Dasselbe ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich; beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in schönen kleinen Krystallen ab. Wie Acetylamidoguanidinnitrat bildet es sehr leicht übersättigte Lösungen. Es schmilzt bei 143°, erweicht jedoch schon bei niedrigerer Temperatur.

I. 0,2038 g gaben 78,4 ccm Stickgas bei 14° und 717 mm Druck.

II. 0,5446 g gaben 0,2896 g CO_2 entspr. 0,0799 C und 0,2093 H_2O entspr. 0,0232 g H.

III. 0,2534 g gaben 0,1349 g CO_2 entspr. 0,0368 C und 0,0962 H_2O entspr. 0,0107 H.

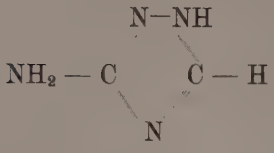
	Berechnet für $C_2N_5H_7O_4$	Gefunden I	Gefunden II
C	14,54	14,50	14,52
H	4,24	4,26	4,22
N	42,67	42,69	—

Im Gegensatz zum Acetylamidoguanidinnitrat enthält es kein Krystallwasser.

Mit ammoniakalisch-alkalischem Silber entsteht eine voluminöse, gelbliche Fällung, welche sich beim Erwärmen rasch dunkel färbt und metallisches Silber abscheidet.

Kupfersalze geben hellgrüne Fällungen. Pikrinsäure fällt einen voluminösen, gelben Niederschlag, der aus wässriger Lösung in schönen Nadeln krystallisirt. Dieselben beginnen bei c. 180° sich zu zersetzen und schmelzen bei 193°.

Amidotriazol.



In eine wässerige Lösung von Formylamidoguanidinnitrat wird in der Wärme die $^1/_2$ Molekül Na_2CO_3 entsprechende Menge trockener Soda eingetragen und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Ein Überschuss an Soda ist unschädlich aber auch unnötig. Der meist etwas rot oder gelb gefärbte Rückstand wird wiederholt mit absolutem Alkohol eventuell unter Zusatz von Tierkohle ausgekocht und der alkoholische Extrakt wiederum zur Trockne verdampft. Der Rückstand kann aus Toluol umkrystallisiert werden. Die in der Hitze ziemlich leicht lösliche Substanz fällt dann beim Erkalten in flockiger dichter Masse aus. Reiner erhält man sie durch Extraktion mit Essigester in einem Soxleht'schen oder ähnlichen Extraktionsapparat. Das Amidotriazol fällt dann zum Teil schon in der Siedehitze analysenrein in krystallinischen Krusten aus. Schmelzpunkt: 159°.

I. 0,2866 g lieferten 0,2946 g CO_2 entspr. 0,0803 g C und 0,1212 g H_2O entspr. 0,0135 g H.

II. 0,1179 g lieferten 71,3 ccm Stickgas bei 16° und 720 mm Druck.

	Berechnet für $C_2H_4N_4$	Gefunden
C	28,55	28,18
H	4,76	4,67
N	66,67	66,73

Amidotriazol ist dem Amidomethyltriazol in seinen Eigenschaften sehr ähnlich. Es ist leicht löslich in Wasser,

Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Essigester, beinah unlöslich in Aceton und Äther.

Bei trockenem Erhitzen über den Schmelzpunkt (159°) — jedoch erst bei erheblich höherer Temperatur — sublimirt es zum Teil, zum Teil zersetzt es sich unter Ammoniakentwicklung.

Im Gegensatz zum Amidomethyltriazol, welches schwach alkalisch reagirt und gar kein Reductionsvermögen besitzt, reagiert es neutral und reduciert ammoniakalisch-alkalische Silberlösung beim Kochen — jedoch nur schwach. Ein mit Permanganat in kalter schwefelsaurer Lösung behandeltes Präparat zeigte ebenfalls schwaches Reductionsvermögen, desgleichen das aus der reinen Benzoyl-Verbindung (pag. 41) regenerierte Amidotriazol und das aus Amidotriazolcarbonsäure (siehe unten) dargestellte Amidotriazol. Demnach kommt der reinen Substanz schwaches Reductionsvermögen zu, welches die analogen Verbindungen Amidomethyltriazol und Amidotriazolcarbonsäure nicht zeigen. — Gegen Permanganat ist die Verbindung in kalter schwefelsaurer Lösung sehr beständig.

Amidotriazol bildet Salze mit Basen und Säuren.

Ein Silbersalz fällt als voluminöser, weisser Niederschlag aus der wässrigen Lösung auf Zusatz von Silbernitrat. Es ist in Wasser sehr schwer löslich und zeigt beim Erhitzen schwache Neigung zum Verpuffen.

Amidotriazolnitrat $C_2H_4N_4 \cdot NO_3H$ wird durch concentrirte Salpetersäure aus der bei der Darstellung der Base erhaltenen Essigester-Mutterlauge gefällt. Ein Überschuss der Säure löst den Niederschlag wieder auf. Das Salz ist mit saurer Reaktion in Wasser leicht löslich. Schmelzpunkt 174° unter Zersetzung.

0,0987 g gaben 43,6 ccm Stickgas bei 21° und 722 mm Druck.

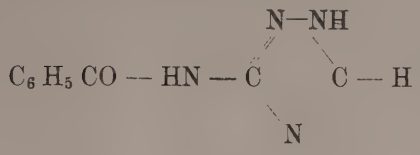
Berechnet für $C_2H_5N_5O_3$	Gefunden
N 47,62	47,71

Amidotriazolpikrat $C_2H_4N_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$ wird durch Pikrinsäure aus einer wässrigen Lösung des Amidotriazols gefällt. Die Fällung vermehrt sich bei einigem Stehen; beim Erwärmen wird sie leicht wieder gelöst und krystallisirt dann in kleinen Nadeln von leuchtend gelber Farbe. Schmelzpunkt 227—228° unter Zersetzung.

0,2215 g lieferten 63,7 ccm Stickgas bei 20° und 726 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_7N_7O_7$	Gefunden
N	31,31	31,33

Benzoyl-amidotriazol.



Die Darstellung dieses Derivates entspricht genau der des Benzoyl-amidomethyltriazols (pag. 28).

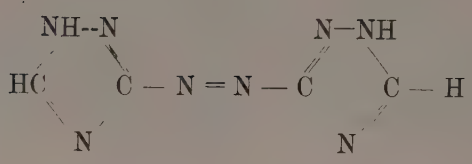
Zur Analyse wurde der Körper aus Alkohol umkrystallisirt.

Schmelzpunkt 271°.

0,0817 g gaben 22,2 ccm Stickgas bei 17° und 717 mm Druck.

	Berechnet für $C_9N_4H_8O$	Gefunden
N	29,79	29,72

Azotriazol.



Durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung wird Amidotriazol zu Azotriazol oxydirt.

Man trägt in die überschüssiges Ätznatron (c. 4 Mol.) enthaltende Lösung der Base allmählich gepulvertes Permanganat ein. Die Reaktion ist sehr heftig und die Flüssigkeit erwärmt sich sehr stark, wobei leicht ein Teil der Base unter Ammoniakentwicklung zerstört wird. Man thut deshalb gut, das Permanganat zuerst unter Eiskühlung einzutragen und erst, wenn die Hauptreaktion vorüber ist, auf dem Wasserbad zu erwärmen eventuell unter weiterer Zugabe von Permanganat, bis die Grünfärbung dauernd bleibt. Nach der Zerstörung des überschüssigen Permanganats wird heiss vom abgeschiedenen Braunstein abgesaugt und aus dem Filtrat in der Hitze durch concentrirte Salzsäure Azotriazol als hellgelbes Pulver gefällt. Der Niederschlag von Braunstein muss wiederholt mit heissem Wasser nachgewaschen werden. Die Waschwasser werden etwas concentrirt und liefern beim Ansäuern noch eine ziemliche Menge Azotriazol. Die Gesamtausbeute ist dann nahezu quantitativ.

Zur Analyse wurde der Körper in concentrirtem wässrigem Ammoniak gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit Kohlensäure gefällt. Die Fällung ist nicht sehr vollständig.

0,0640 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben 39,7 ccm Stickgas bei 15° und 716 mm Druck.

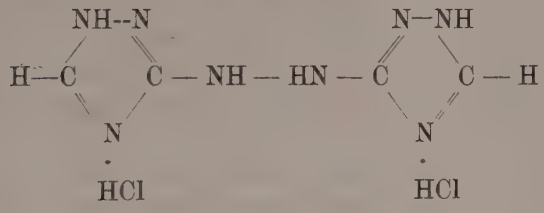
	Berechnet für $C_4H_4N_8$	Gefunden
N	68,29	68,44

Einfacher ist es, die heisse Lösung mit Essigsäure zu fällen.

Azotriazol giebt wie Azomethyltriazol in ammoniakalischer Lösung mit ammoniakalischem Silber ein sehr voluminöses, rotes Silbersalz, welches von Salpetersäure nicht gelöst wird.

Es löst sich leicht in Alkalien und wird durch Säuren gefällt. Gegen Oxydationsmittel ist es sehr beständig. Es wird weder von Permanganat noch von Chromsäure verändert. Die gleiche Widerstandsfähigkeit besitzt das Azomethyltriazol, auf welches — nach meinen Versuchen — dieselben Oxydationsmittel ebenfalls ohne Einwirkung blieben, sodass anscheinend auch die Methylgruppen desselben die gleiche Beständigkeit besitzen.

Salzsaures Hydrazotriazol.



Azotriazol wurde in eine heisse Lösung von viel überschüssigem Zinnchlorür in starker Salzsäure eingetragen. Nach einiger Zeit löste es sich auf. Die farblose Flüssigkeit musste zur Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff stark verdünnt werden. Wenn diese Lösung in einem offenem Gefäss verdampft wurde, schied sich schliesslich wieder Azotriazol ab. Es wurde deshalb in einem Kolben im Kohlensäurestrom möglichst rasch eingedampft und die auf geringes Volumen gebrachte Flüssigkeit im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure weiter concentrirt. Erst auf Zusatz von absolutem Alkohol schieden sich all-

mählig kleine weisse Nadeln von salzsaurem Hydrazotriazol ab.

Zur Analyse wurden dieselben mit absolutem Alkohol gewaschen und in möglichst wenig Wasser gelöst. Auf Zusatz von absolutem Alkohol und viel concentrirter Salzsäure krystallisirte allmählig die reine Substanz aus.

I. 0,1070 g lieferten 43,9 ccm Stickgas bei 11° und 726 mm Druck.

II. 0,4864 g lieferten bei der Chlorbestimmung mit Kalk 0,5861 g Ag Cl entspr. 0,1450 g Cl.

	Berechnet für $C_4N_8H_6 \cdot 2HCl$	Gefunden
N	46,86	46,70
Cl	29,71	29,81

Schmelzpunkt 227—230°. Die Zersetzung beginnt jedoch schon früher unter Gelbfärbung. Salzsaures Hydrazotriazol wird von ammoniakalischer Silberlösung schon in der Kälte, noch stärker beim Erwärmen — unter Abscheidung von Silber — zu Azotriazol oxydiert; ebenso durch Eisenchlorid in saurer Lösung. Kupfersalze geben schwarze Fällungen.

Eine wässrige Lösung lässt sich im Vacuum bei Gegenwart von Salzsäure ziemlich lange aufbewahren; in Berührung mit Luft oxydiert sie sich selbst in verschlossenen Gefässen schon während weniger Stunden unter Abscheidung von Azotriazol.

Das salzsaure Hydraz*omethyl*triazol ist viel beständiger. Man kann eine Lösung desselben in einer offenen Schale zur Trockne verdampfen, ohne dass erhebliche Oxydation eintritt.

Eine der Benzidinbildung entsprechende Umlagerung tritt bei diesen Hydrazotriazolen nicht ein. Bei zweistündigem Erhitzen mit Salzsäure im Schiessrohr, welches durch Evacuiren Sauerstofffrei gemacht war, blieb das salzsaure Hydrazomethyltriazol ganz unverändert.

Diazotirung von Amidotriazol.

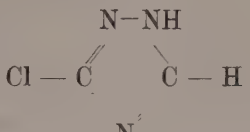
Dieselbe verläuft durchaus wie diejenige des Amidomethyltriazols.

Triazol-azo-Dimethylanilin

fällt als orangeroter Niederschlag, wenn man die salzsaure Diazolösung mit der berechneten Menge salzsauren Dimethylanilins versetzt und Natriumacetat hinzufügt. Aus Alkohol scheidet sich die Verbindung in krystallinischen Krusten ab. Schmelzpunkt gegen 250° unter Zersetzung.

Die Verbindung ist der *Methyl*triazolverbindung (Seite 30) ganz analog.

Chlortriazol.



Nach Anfangs vergeblichen Versuchen war zuletzt die Isolirung dieser Verbindung bedeutend leichter als die des homologen Methyl-chlortriazols.

Die besten Resultate erhielt ich bei folgendem Verfahren: 8 g Amidotriazol (1 Mol.) und 8 g Natriumnitrit (1 Mol.) wurden zusammen in möglichst wenig Wasser gelöst und allmählich in 16 ccm rauchender Salzsäure (= 2 Moleküle HCl) eingetragen, welche durch Zugabe von Eisstückchen verdünnt war. Gute Rührung (Turbine) und Kühlung sind vortheilhaft. Gegen Ende der Operation scheidet sich ein schwammig voluminöser Niederschlag von nahezu reinem Chlortriazol ab, welcher sich bei mehrstündigem Stehen vermehrt. Das Filtrat von demselben wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Eindampfen

auf dem Wasserbad vermindert die Ausbeute erheblich, weil Chlortriazol mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Der Rückstand gab weder direkt noch mit salpetriger Säure Diazoreaction, enthielt also keine Diazoverbindung oder unangegriffenes Amidotriazol mehr. Derselbe wurde mit Aceton ausgezogen und der Extrakt wiederum der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Gesamtausbeute beträgt über 9 g, also annähernd die theoretische (9,8 g).

Die Reaction erfolgt demnach schon in der Kälte; Kochen ist unnötig.

Es ist vorteilhaft einen Überschuss von Salzsäure zu vermeiden. Hat man zuviel davon angewandt, so fällt nur eine geringe Menge des Körpers direkt aus, welche man jedoch durch vorsichtiges Abstumpfen der Salzsäure mit Natronlauge vermehren kann.

Chlortriazol ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in warmem leicht löslich. Ferner löst es sich leicht in Alkohol und Aceton, dagegen fast gar nicht in Chloroform. (Unterschied vom Methylchlortriazol). Aus Benzol krystallisiert es in schönen, feinen Nadeln, welche dem Triazol sehr ähnlich sind und bei 167,5° schmelzen.

Es ist mit den Dämpfen der Lösungsmittel flüchtig und lässt sich sublimiren. Schmelzpunkt des Sublimats 167°.

I. 0,2032 g lieferten 72,9 ccm Stickgas bei 7° und 711 mm Druck.

II. 0,2010 g lieferten bei der Chlorbestimmung mit Kalk 0,2806 g Ag Cl entspr. 0,0694 Cl.

	Berechnet für $C_2 N_3 H_2 Cl$	Gefunden
N	40,58	40,68
Cl	34,30	34,53

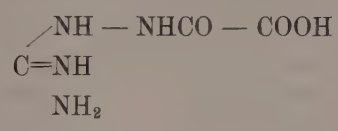
Chlortriazol reagiert wie Chlor-Methyltriazol schwach sauer und bildet Salze mit Basen, aber auch mit Säuren.

Silberlösung fällt einen voluminösen, weissen Niederschlag, der in Salpetersäure leicht, in Ammoniak ziemlich schwer löslich ist. Die Fällung mit ammoniakalisch-alkalischem Silber wird beim Kochen schwach reduciert.

Kupfersalze geben grüne Fällungen. Pikrinsäure liefert keinen Niederschlag.

Ein *Chlorhydrat* fällt als feinpulveriger Niederschlag, wenn man in eine ätherische Lösung des Körpers trockenen Chlorwasserstoff einleitet. Dasselbe reagirt stark sauer; verliert jedoch beim Liegen rasch allen Chlorwasserstoff.

Oxalylamidoguanidin.



12 g Oxalsäure (1 Mol.) werden in wenig Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur 13 g Amidoguanidinbicarbonat eingetragen[1]).

Durch eventuelle Zugabe von Wasser und gelindes Erwärmen wird klare Lösung erreicht und dann am Rückflusskühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung der Oxalylverbindung. Die Flüssigkeit wird solange im Sieden erhalten, als das bald eintretende heftige Stossen noch erlaubt und dann zur Vervollständigung der Reaktion wiederholt unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft.

Die Ausbeute ist quantitativ und das Produkt nahezu rein.

Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Zur Analyse wurde sie aus Wasser, von welchem

1) Aus dieser Flüssigkeit scheidet sich nach einiger Zeit eine prächtig krystallisirende Verbindung ab, welche offenbar das saure Oxalat des Amidoguanidins ist.

sie auch beim Kochen nur schwer mit schwachsaurer Reaktion gelöst wird, umkrystallisirt. Sie fällt sehr langsam aus und ein grosser Teil bleibt in der Lösung zurück. Schmelzpunkt 231 - 232° unter Gasentwicklung.

I. 0,3550 g gaben 0,3168 g CO_2 entspr. 0,0864 C und 0,1375 g H_2O entspr. 0,0153 H.

II. 0,1048 g lieferten 36,1 ccm Stickgas bei 14° und 716 mm Druck.

	Berechnet für $C_3H_6N_4O_3$	Gefunden I	Gefunden II
C	24,66	—	24,38
H	4,11	—	4,31
N	38,36	38,04	—

Gegen ammoniakalisch-alkalisches Silber verhält sich Oxalylamidoguanidin wie Acetyl- und Formylamidoguanidinnitrat. Es entsteht eine sehr voluminöse Fällung, welche beim Erwärmen rasch metallisches Silber abscheidet.

Dass in der Verbindung jedenfalls ein inneres Salz vorliegt, wurde oben ausführlich besprochen.

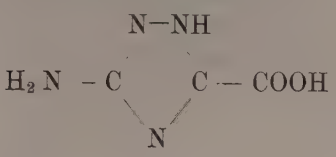
Dieselbe Verbindung wurde auch durch Erwärmen (Wasserbad) einer Lösung von einem Molekül Amidoguanidin-*nitrat* und einem Molekül Oxalsäure erhalten. Das Produkt war frei von Salpetersäure und wurde durch den Schmelzpunkt 232° und Überführung in Amidotriazolcarbonsäure (Schmelzpunkt 182°) identificiert.

Bei Einwirkung von 1 Molekül Oxalsäure auf *zwei* Moleküle Amidoguanidinbicarbonat, verschwand weder die Reaction der Oxalsäure noch die des Amidoguanidins[1]).

1) Ann. Chem. 270,27,35. Fällung mit Kupfernitrat und mit Benzaldehyd.

Es bildete sich demnach vorwiegend nur neutrales Amidoguanidinoxalat[1]).

Amidotriazolcarbonsäure.



Trägt man die einem Molekül entsprechende Menge Oxalylamidoguanidin in eine Sodalösung, welche $^1/_2$ Molekül Na_2CO_3 enthält, unter Erwärmen auf dem Wasserbade ein, so verschwindet, wenn man genau die richtigen Mengenverhältnisse angewandt hat, das Reductionsvermögen und die alkalische Reaction der Flüssigkeit allmählich ganz, und es tritt bei genügender Verdünnung vollständige Lösung ein. Ein Überschuss an Soda ist indessen unschädlich. Beim Verdampfen erhält man einen meist etwas violett oder rötlich gefärbten Rückstand, welcher das *Natriumsalz der Amidotriazolcarbonsäure* ist. Dasselbe ist ebenso wie das Kaliumsalz, welches man aus Oxalylamidoguanidin und Kaliumcarbonat darstellen kann, in Wasser so leicht löslich, dass es aus diesem nicht umkrystallisirt werden kann. In Alkohol ist es ganz unlöslich; es wird durch denselben aus wässriger Lösung als flockiger Niederschlag gefällt. Auf diese Weise lässt es sich jedoch schwer vollkommen rein erhalten. Die Natriumbestimmung ergab etwas zu viel Natrium.

0,4018 g lieferten 0,1960 g Na_2SO_4 entspr. 0,0635 Na.

	Berechnet für $C_3H_3N_4O_2Na$	Gefunden
Na	15,33	15,80

1) Saures wie neutrales Amidoguanidinoxalat ist zwar noch nicht beschrieben. Eine genauere Kenntnis dieser beiden Salze war jedoch für den vorliegenden Zweck unnötig.

Versetzt man eine Lösung dieses Natriumsalzes mit Essigsäure, so fällt die *Amidotriazolcarbonsäure* als flockige, voluminöse Masse aus. Zur Analyse wurde dieselbe nach dem Waschen mit heissem Wasser in Ammoniak gelöst, mit Essigsäure gefällt und wiederholt mit Wasser ausgekocht, endlich im Vaccuum über Schwefelsäure getrocknet.

Schmelzpunkt 182° unter Kohlensäureabspaltung. Derselbe kann durch sehr rasches Erhitzen bis 186° hinaufgetrieben werden.

I. 0,2143 g gaben 0,2196 CO_2 entsprechend 0,0599 C und 0,0627 H_2O entspr. 0,0070 H.

II. 0,1473 g gaben 59,4 ccm Stickgas bei 708 mm und 15°.

	Berechnet für $C_3H_4N_4O_2$	Gefunden
C	28,12	27,95
H	3,12	3,25
N	43,75	43,95
O	25,00	—

Amidotriazolcarbonsäure ist in organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, in Wasser mit saurer Reaktion sehr schwer — erst bei längerem Kochen — löslich. Aus dieser Lösung scheidet sie sich nur langsam und unvollständig ab, wird aber durch Alkohol gefällt. Sie löst sich sehr leicht in Alkalien und wird durch Säuren gefällt. Ein Überschuss von Essigsäure löst den Niederschlag nur unerheblich wieder auf, wohl aber Salzsäure und Salpetersäure. Durch Kohlensäure wird sie aus alkalischer Lösung nicht gefällt und treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus. Sie ist also stärker als Kohlensäure und schwächer als Essigsäure.

Die mit Essigsäure erhaltenen Niederschläge waren oft durch Beimengung von Natrium — bezw. Ammoniumsalz verunreinigt. Die Analysenwerte dieser Fällungen näherten sich denen einer Molekularaddition von 1 Molekül

Amidosäure + 1 Molekül Natrium- (bezw. Ammonium-)salz derselben.

A. Fällung aus Sodalösung.

I. 0,1613 g lieferten 0,0451 g Na_2SO_4 entspr. 0,0147 Na.
II. 0,2456 g lieferten 91,5 ccm Stickgas bei 14° und 712 mm Druck.

	Berechnet für $C_3H_4N_4O_2 + C_3H_3N_4O_2Na$	Gefunden I	II
Na	8,27	9,11	—
N	40,29	—	41,00

B. Fällung aus ammoniakalischer Lösung. Schmelzpunkt 196°. (Amidotriazolcarbonsäure 182°).

I. 0,1284 g lieferten 52,8 ccm Stickgas bei 7° und 716 mm Druck.
II. 0,1744 g lieferten 71,6 ccm Stickgas bei 7° und 717 mm Druck.
III. 0,1564 lieferten 64 ccm Stickgas bei 7° und 710 mm Druck.

Die Zahlen I, II, III bedeuten verschiedene Präparate.

	Berechnet für $C_3H_4N_4O_2 + C_3H_4N_4O_2 \cdot NH_3$	Gefunden I	II	III
N	46,15	46,96	46,95	46,35

Dieses Verhalten liesse sich auch durch die Annahme unbeständiger saurer Salze, welche beim Kochen mit Wasser gespalten werden, erklären entsprechend der Formel:

$$\begin{array}{l} H_2N-C_2N_3H-COO \\ | \\ ROOC-C_2N_3H-NH_3 \end{array}$$

Denn während die reine Amidotriazolcarbonsäure in Wasser sehr schwer löslich ist, wurde ein Teil dieser Niederschläge leicht von kochendem Wasser aufgenommen. Diese Lösung gab mit Essigsäure nochmals eine Fällung.

Erst nach Kenntnis dieses Verhaltens gelang es die Amidotriazolcarbonsäure selbst — nach dem oben angegebenen Verfahren — analysenrein darzustellen.

Mit ammoniakalischem Silber giebt die Säure einen weissen Niederschlag, der beim Erwärmen gelb, dann rot und schliesslich kaffeebraun wird, jedoch auch beim Kochen und nach längerem Stehen kein metallisches Silber abscheidet.

Die wässrige Lösung giebt auch mit neutralem Silbernitrat einen weissen Niederschlag.

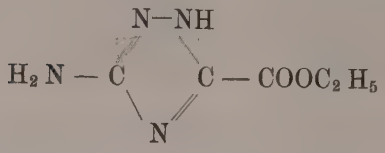
Als Amin bildet die Säure auch Salze mit Säuren. Pikrinsäure giebt eine gelbe Fällung, welche nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 176° unter Zersetzung schmilzt.

Amidotriazolcarbonsäure-chlorhydrat. $C_3H_4N_4O_2 \cdot HCl$ fällt aus, wenn man die Amidosäure in verdünnter Salzsäure unter Erwärmen löst und nach Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure die Lösung einige Zeit stehen lässt. Schmelzpunkt 171—172° unter Zersetzung.

0,2130 g gaben 0,1860 g Ag Cl entspr. 0,0460 Cl.

	Berechnet für $C_3H_4N_4O_2 \cdot HCl$	Gefunden
Cl	21,58	21,60

Amidotriazolcarbonsäureaethylester.



Amidotriazolcarbonsäure wurde in absolutem Alkohol suspendiert und in der Siedehitze trockener Chlorwasserstoff

bis zur Sättigung eingeleitet. Bei genügendem Alkoholzusatz tritt vollständige Lösung ein. Die auf geringes Volumen abdestillirte Flüssigkeit wird im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure vollständig verdunstet, der trockene Rückstand — welcher das Chlorhydrat des Esters ist — in wenig Wasser gelöst und der Ester durch Soda gefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte er den Schmelzpunkt 247° (Zersetzung).

0,1283 g gaben 40,9 ccm Stickgas bei 11° und 709,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_5 H_8 N_4 O_2$	Gefunden
N	35,88	35,45

Statt von der Säure kann man auch vom Natriumsalz derselben ausgehn. Jedoch lässt sich wegen dessen Unlöslichkeit in Alkohol der Verlauf der Esterificierung dann nicht so gut verfolgen. Die Produkte beider Darstellungsmethoden hatten den gleichen Schmelzpunkt 247°, waren also identisch.

Überführung von Amidotriazolcarbonsäure in Amidotriazol.

I. Reine Amidotriazolcarbonsäure wurde im Schwefelsäurebade auf 182—185° erhitzt. Bei dieser Temperatur schmilzt sie unter Kohlensäureentwicklung. Die Schmelze wurde sofort aus dem Heizbade entfernt, um weitergehende Zersetzung zu verhüten. Sie war nahezu rein weiss und zeigte den Schmelzpunkt 159°. In Wasser ist sie leicht löslich. Die Lösung giebt mit Pikrinsäure Fällung vom Schmelzpunkt 228°. (Amidotriazol Sm. 159° Amidotriazolpikrat 228°).

II. Eine Portion der Amidotriazolcarbonsäure wurde in kochendem Wasser gelöst und mit Essigsäure einige Zeit gekocht. Der Abdampfungsrückstand wurde mit Essig-

ester im Extractionsapparat extrahirt. Schon in der Hitze schieden sich krystallinische Krusten vom Schmelzpunkt des Amidotriazols (159°) ab. In Wasser waren sie sehr leicht löslich. Die Lösung gab Fällung mit Pikrinsäure. Schmelzpunkt dieses Pikrats 228°. (Amidotriazolpikrat 228°). Die Essigester-Mutterlauge gab mit concentrirter Salpetersäure Fällung vom Schmelzpunkt des Amidotriazolnitrats: 171°.

Die unter I und II angeführten Versuche lieferten demnach beide reines Amidotriazol. Beide Methoden sind zur Darstellung des letzteren ebenfalls geeignet und vielleicht noch einfacher, als wenn man vom Formylamidoguanidinnitrat ausgeht.

Oxydation von Amidotriazolcarbonsäure.

Amidotriazolcarbonsäure — oder einfach das aus Oxalylamidoguanidin und Soda erhaltene Natriumsalz derselben — wurde in alkalischer, c. 4 Mol. Na OH enthaltender Lösung oxydirt. Das Verfahren ist das gleiche wie beim Amidotriazol. — Beim Ansäuern fiel zunächst kein Niederschlag; wohl aber schied sich beim Erwärmen eine reichliche Menge gelber Azoverbindung aus.

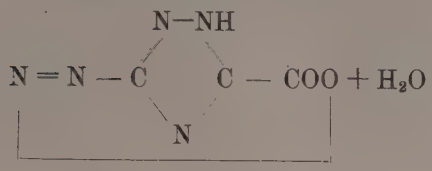
Zur Analyse wurde dieselbe in Ammoniak gelöst und heiss mit Essigsäure gefällt. Die Analyse stimmte *nicht* auf die zunächst erwartete *Azotriazoldicarbonsäure* $C_6 H_4 N_8 O_4$, sondern auf *Azotriazol* $C_4 N_8 H_4$.

0,0826 g lieferten 50,1 ccm Stickgas bei 8° und 711 mm Druck.

	Berechnet für $C_4 N_8 H_4$	Gefunden
N	68,29	68,52

Das Reactionsprodukt ist also identisch mit dem bei der Oxydation von Amidotriazol erhaltenen.

Diazotriazolcarbonsäure.



1 g reine Amidotriazolcarbonsäure (1 Mol.) wurde zusammen mit 1 g Aetzkali (2 Mol.) und 0,6 g Natriumnitrit (1 Mol.) in Wasser gelöst. Die Flüssigkeit wurde möglichst concentrirt gehalten und allmählich in 5 ccm rauchender Salzsäure (= 4 Mol. HCl) eingetragen. Letztere war durch Eiszusatz mit etwa dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Die Anwendung einer Kältemischung und guter Rührung vermittelst Turbine ist vorteilhaft. Bei jedem Zusatz der alkalischen Flüssigkeit entsteht ein Niederschlag, welcher anfangs sofort wieder verschwindet, gegen Ende der Operation aber dauernd bleibt. Derselbe wurde alsbald abfiltrirt mit Eiswasser gewaschen und nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt. Es ergab sich die Formel $C_3N_5H_3O_3$. Oben wurde schon darauf hingewiesen, dass vermutlich ein Anhydrid mit 1 Mol. H_2O vorliegt.

I. 0,1647 g lieferten 66,6 ccm Stickgas bei 15° und 708 mm Druck.
II. 0,2036 g lieferten 0,1720 g CO_2 entspr. 0,0469 g C und 0,0402 g H_2O entspr. 0,0045 H.

	Berechnet für $C_3H_3N_5O_3$	Gefunden
C	22,93	23,03
H	1,91	2,19
N	44,58	44,08

Bei einem Versuch durch Trocknen bei 96° Wasser auszutreiben, zersetzte sich die Substanz vollkommen.

Diazotriazolcarbonsäure ist in kaltem Wasser schwer löslich; beim Erwärmen zersetzt sie sich unter stürmischer Stickstoffentwicklung. Beim Übergiessen der trockenen Substanz mit Ammoniak tritt Zersetzung mit ausserordentlicher Heftigkeit ein.

Durch Reibung und durch Berührung mit einem heissen Draht ist sie nicht, durch Schlag nur schwierig zur Explosion zu bringen. Bei raschem Erhitzen mit starker Flamme verpufft sie schwach, explodirt dagegen bei langsamem Erwärmen zwischen 120° und 130° mit ziemlicher Heftigkeit. Das mit Öl gefüllte Becherglas, in welchem die Bestimmung des Verpuffungspunktes vorgenommen wurde, wurde durch die angewandte sehr geringe Substanzmenge (Stecknadelkopfgrösse) vollständig zerschmettert.

Zur Darstellung grösserer Mengen dieser Verbindung, kann man ohne Weiteres das aus Oxalylamidoguanidin und Soda erhaltene Natriumsalz der Amidotriazolcarbonsäure benutzen. Man bringt dann natürlich nur 1 Mol. Na OH in Anwendung. Die Ausbeute beträgt bei Benutzung einigermassen reiner Amidotriazolcarbonsäure 75 pCt. der letzteren.

Zersetzung der Diazotriazolcarbonsäure mit Wasser.

Beim Kochen mit Wasser löst sich die Diazosäure einen Moment klar auf. Sofort darauf aber scheiden sich unter stürmischer Stickstoffentwicklung Flocken ab.

Diese Flocken sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich, in Wasser mit saurer Reaktion ziemlich schwer löslich; leicht werden sie von Alkalien gelöst und durch Säuren gefällt. In beiden Fällen scheidet sich die Substanz aus der Lösung als gelatinöse, schmierige Masse ab, welche beim Trocknen schmutziggelb wird und gegen 300° noch nicht schmilzt. Dieselbe zeigte auch bei 500facher Vergrösserung keine Andeutung von krystallinischer Struktur.

Das Filtrat der ursprünglichen Flüssigkeit scheidet beim Eindampfen eine Substanz ab, welche ebenfalls in

organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, sauer reagirt und aus alkalischer Lösung durch Säuren gefällt wird. In Wasser ist sie beim Kochen ziemlich leicht löslich und fällt beim Erkalten als voluminöse, flockige Masse aus. Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren konstant: 206,5°. Die Substanz zeigte unter dem Mikroskop ebenfalls keine krystallinische Struktur. Die übereinstimmenden Analysen zweier Präparate ergaben keine brauchbaren Zahlenwerte, ebenso wenig das aus wässriger Lösung gefällte Silbersalz.

I. 0,1851 g gaben 0,1765g CO_2 entspr. 0,0484 g C und 0,0526 g H_2O entsp. 0,0058 g H.

II. 0,1151 g gaben 35,4 ccm Stickgas bei 9,5° und 713 mm Druck.

III. 0,2057 g gaben 0,1956 g CO_2 entspr. 0,0533 g C und 0,0585 g H_2O entspr. 0,0065 g H.

IV. 0,1269 g gaben 38,8 ccm Stickgas bei 8° und 714,5 mm Druck.

	Gefunden	
	I	II
C	26,15	25,91
H	3,13	3,16
N	34,56	34,67

I. 0,2876 g Silbersalz lieferten beim Glühen 0,1393 g Ag.

II. 0,1303 g lieferten 0,0633 g Ag.

	Gefunden	
	I	II
Ag	48,44	48,58

Aus der Analyse des Silbersalzes berechnet sich ein Molekulargewicht 116.

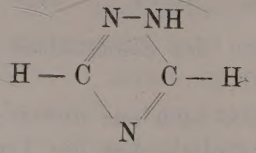
Eine Formel liess sich aus diesen Zahlenwerten nicht berechnen. Wahrscheinlich war die Trennung der leichter löslichen von der schwerer löslichen Substanz auf diese

Weise nicht zu erreichen. Es ist auch nicht unmöglich, dass noch mehr als zwei Verbindungen gemengt waren. Versuche brauchbare Benzoyl- oder Acetyl-derivate zu erhalten, waren ebenso erfolglos, wie die Verarbeitung von Calcium- und Kupfersalzen. Endlich lieferte auch die Zersetzung der Diazosäure unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure kein besseres Resultat.

Zersetzung der Diazotriazolcarbonsäure mit Salzsäure. Chlortriazol[1]).

Beim Erwärmen mit Salzsäure geht die Diazosäure unter stürmischer Stickstoffentwicklung in Lösung. Der Abdampfungsrückstand giebt die Reaktion eines Chlorhydrates – jedenfalls des Chlortriazols oder eines Gemenges von diesem mit der primär gebildeten Chlortriazolcarbonsäure, welche nach Analogie anderer Triazolcarbonsäuren leicht Carboxyl abspalten muss. Er wurde mit gepulvertem kohlensauren Kalk gemischt und im Schwefelsäurebad bei etwa 160° sublimirt. Das Produkt waren bis zu 2 cm lange, glänzende dünne Nadeln, welche Chlor enthielten (Nachweis durch Soda-Salpeterschmelze) mit salpetersaurem Silber eine in Salpetersäure leicht lösliche, voluminöse Fällung gaben und bei 167° schmolzen. Die Verbindung ist demnach mit dem aus Amidotriazol dargestellten Chlortriazol (Seite 45) identisch.

Zersetzung der Diazotriazolcarbonsäure mit absolutem Alkohol. Triazol.



1) Vgl. Seite 45.

Die Diazotriazolcarbonsäure löst sich beim Erwärmen mit absolutem Alkohol für einen Augenblick klar auf. Unter stürmischer Stickstoffentwicklung scheidet sich sofort darauf eine geringe Menge rotbrauner Flocken ab. Zugleich tritt starker Geruch nach Aldehyd auf. Völlig wird die Diazoverbindung jedoch erst durch längeres Kochen (am Rückflusskühler) zersetzt, rascher nach Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure.

Die filtrirte Flüssigkeit wird verdunstet. Der zähschmierige Rückstand wird beim Übergiessen mit Äther rasch krystallinisch. Er besteht jedenfalls aus einem Gemenge von Triazol und der zunächst entstandenen Triazolcarbonsäure, welche nach Andreocci sehr leicht — schon beim Kochen mit Wasser — Kohlensäure abgiebt. Mit Kupfersulfat giebt dle wässerige Lösung einen himmelblauen Niederschlag, eine Reaction die auch von Bladin für die Triazolcarbonsäure angeführt ist.

Dieser Verdampfungsrückstand wurde mit Benzol ausgekocht. Aus der Lösung krystallisirten lange, sehr feine Nadeln, welche nach abermaligem Umkrystallisiren bei 120—120,5° schmolzen. Dieselben lassen sich sublimiren. Der Schmelzpunkt des Sublimats ist der gleiche: 120,5°.

Die Substanz ist in Wasser und Alkohol sehr löslich, in Benzol auch in der Hitze ziemlich schwer löslich. Mit Kupfersulfat und Silbernitrat giebt sie Niederschläge.

Diese Verbindung ist folglich identisch mit dem von Bladin, sowie von Andreocci dargestellten Triazol. Schmelzpunkt nach Bladin[1]) 120—120,5°, nach Andreocci[2]) 120—121°.

Die hier angegebene Darstellungsmethode des Triazols dürfte für die Gewinnung grösserer Mengen von Triazol, vielleicht geeigneter und einfacher sein als die von Bladin, Andreocci und Pellizari[3]) beschriebenen.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25,744.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25,228.
3) Gazz. chim. 1894, XXIV, 1,499.

Hofbuchdruckerei von C. A. Kaemmerer & Co., Halle a. S.